

## METHOD FOR DECOMPOSING AND REMOVING POLLUTANT BY MICROORGANISMS

Publication number: JP2003154332

Publication date: 2003-05-27

Inventor: OKADA TOSHIYA

Applicant: OHBAYASHI CORP

Classification:

- international: **B09B3/00; B09C1/02; B09C1/08; B09C1/10; B09B3/00; B09C1/00; B09C1/10; (IPC1-7): B09B3/00; B09C1/02; B09C1/08; B09C1/10**

- european:

Application number: JP20010355011 20011120

Priority number(s): JP20010355011 20011120

Report a data error here

### Abstract of JP2003154332

**PROBLEM TO BE SOLVED:** To certainly perform bio-augmentation by suppressing the propagation of obstractive bacteria. **SOLUTION:** In the method for decomposing and removing a pollutant by microorganisms, first, a solution containing transition metal ions having low valence is added to polluted soil mixed with dioxins. Next, an aqueous hydrogen peroxide solution is further added to this polluted soil. Whereupon, the solution containing transition metal ions having low valence and the aqueous hydrogen peroxide solution generate Fenton's reaction to form hydroxyl radicals. These hydroxyl radicals subject dioxins getting mixed in polluted soil to oxidative decomposition by the strong oxidizing force thereof to convert them to easily decomposable substances and also dissociate dioxins adhering to the surfaces of particles of polluted soil from those particles. Further, the hydroxyl radicals also preliminarily sterilize obstractive bacteria living in polluted soil by the strong oxidizing force thereof. Next, predetermined selected bacteria are added to the polluted soil of this state to keep an environment fitted to the living environment of microorganisms.

.....  
Data supplied from the **esp@cenet** database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2003-154332

(P2003-154332A)

(43) 公開日 平成15年5月27日 (2003.5.27)

(51) Int.Cl. <sup>7</sup>	識別記号	F I	タームコード* (参考)
B 0 9 B 3/00	Z A B	B 0 9 B 3/00	3 0 4 G 4 D 0 0 4
			Z A B
B 0 9 C 1/02			3 0 4 K
1/08			E
1/10			
審査請求 未請求 請求項の数 2 O L (全 5 頁)			

(21) 出願番号 特願2001-355011(P2001-355011)

(22) 出願日 平成13年11月20日 (2001.11.20)

(71) 出願人 000000549

株式会社大林組

大阪府大阪市中央区北浜東4番33号

(72) 発明者 岡田 俊也

東京都清瀬市下清戸4丁目640 株式会社

大林組技術研究所内

(74) 代理人 100099704

弁理士 久寶 聡博

Fターム(参考) 4D004 AA36 AA41 AB06 AB07 CA01

CA19 CA36 CA50 CC11

(54) 【発明の名称】 微生物による汚染物質の分解除去方法

(57) 【要約】

【目的】 妨害菌の増殖を抑制してバイオオーギュメンテーションを確実に行う。

【構成】 本発明に係る微生物による汚染物質の分解除去方法においては、まず、ダイオキシンが混入した汚染土に低原子価の遷移金属イオンを含む溶液を添加する。次に、かかる汚染土に過酸化水素水溶液をさらに添加する。このようにすると、低原子価の遷移金属イオンを含む溶液及び過酸化水素水溶液がフェントン反応を起こしてヒドロキシルラジカルが生成し、該ヒドロキシルラジカルが、その強い酸化力で汚染土に混入しているダイオキシンを易分解性物質に酸化分解するとともに、汚染土の粒子表面に付着しているダイオキシンをそれらの表面から解離する。また、ヒドロキシルラジカルは、やはりその強い酸化力によって汚染土に生息している妨害菌を予め滅菌する。次に、かかる状態の汚染土に所定の選抜菌を添加し、該微生物の生息環境に適した環境を維持する。

## 【特許請求の範囲】

【請求項 1】 難分解性環境汚染物質を含んだ焼却灰等の粉状体又は汚染土等の粒状体に低原子価の遷移金属イオンを含む溶液及び過酸化水素水溶液を添加し、しかる後、所定の選抜菌を添加して該選抜菌の生息環境に適した環境を維持することを特徴とする微生物による汚染物質の分解除去方法。

【請求項 2】 易分解性物質を含んだ汚染土に低原子価の遷移金属イオンを含む溶液及び過酸化水素水溶液を添加し、しかる後、所定の選抜菌を添加して該選抜菌の生息環境に適した環境を維持することを特徴とする微生物による汚染物質の分解除去方法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、主としてダイオキシン等の難分解性環境汚染物質を分解処理する微生物による汚染物質の分解除去方法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】最近、微生物によって環境汚染物質を分解し無害化する、いわゆるバイオレメディエーションなる手法が注目されている。

【0003】バイオレメディエーションとは、細菌やかびなどの微生物が出す分解酵素を利用して環境汚染物質を分解し、無害化する方法であり、該環境汚染物質が含まれた土壤などを微生物の活動に最適な水分・栄養・通気などの環境に調整して微生物の活性を向上させることにより、自然状態よりも効率よく環境汚染物質の分解を行うことができる。

【0004】かかるバイオレメディエーションは、物理処理や化学処理のように薬剤を一切使用しないので、低コストであるとともに安全性も高く、今後ますます適用範囲が広がっていくものと期待されている。

【0005】一方、土着の微生物だけでは対象となる環境汚染物質を分解することが困難なことがあり、かかる場合には、その環境汚染物質の分解能力が確認されている菌株を選抜し、これを汚染土壤などに移植する生物添加法（バイオオーギュメンテーション）が有効である。

## 【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、土壤中には、選抜された菌株の増殖とその分解能力の発現を妨害する妨害菌が多数生息しているため、せっかく選抜した菌株を移植しても妨害菌によってその活性を抑制され、対象となる環境汚染物質を分解することができないという問題を生じていた。

【0007】また、例えば脂肪族炭化水素や比較的簡単な構造の芳香族炭化水素については、土中に含まれている細菌類で比較的容易に分解することができるのに対し、ダイオキシン、PCBなどの複雑な構造の多環芳香族炭化水素は、難分解性環境汚染物質と呼ばれ、これらの物質を土着菌で直接分解することはきわめて困難であ

るという問題も生じていた。

【0008】さらに、難分解性環境汚染物質は、その多くが高い疎水性を有するため、汚染土壤の土粒子表面に付着していることが多い。そのため、仮に所定の難分解性環境汚染物質を分解できる選抜菌をスクリーニングできたとしても、選抜菌が出す分解酵素の作用を受けにくいという問題も生じていた。

【0009】本発明は、上述した事情を考慮してなされたもので、妨害菌の増殖を抑制してバイオオーギュメンテーションを確実に行うとともに、難分解性環境汚染物質を土粒子から解離させ微生物分解可能な易分解性物質まで分解することが可能な微生物による汚染物質の分解除去方法を提供することを目的とする。

## 【0010】

【課題を解決するための手段】上記目的を達成するため、本発明に係る微生物による汚染物質の分解除去方法は請求項 1 に記載したように、難分解性環境汚染物質を含んだ焼却灰等の粉状体又は汚染土等の粒状体に低原子価の遷移金属イオンを含む溶液及び過酸化水素水溶液を添加し、しかる後、所定の選抜菌を添加して該選抜菌の生息環境に適した環境を維持するものである。

【0011】また、本発明に係る微生物による汚染物質の分解除去方法は請求項 2 に記載したように、易分解性物質を含んだ汚染土に低原子価の遷移金属イオンを含む溶液及び過酸化水素水溶液を添加し、しかる後、所定の選抜菌を添加して該選抜菌の生息環境に適した環境を維持するものである。

【0012】本発明に係る微生物による汚染物質の分解除去方法においては、まず、難分解性環境汚染物質を含んだ焼却灰等の粉状体又は汚染土等の粒状体に低原子価の遷移金属イオンを含む溶液及び過酸化水素水溶液を添加する。

【0013】このようにすると、低原子価の遷移金属イオンを含む溶液及び過酸化水素水溶液がフェントン（Fenton）反応を起こしてヒドロキシルラジカルが生成し、該ヒドロキシルラジカルが、その強い酸化力で粉状体や粒状体に混入している難分解性環境汚染物質を易分解性物質に酸化分解するとともに、粉状体の微粒子表面や粒状体の粒子表面に付着している難分解性環境汚染物質をそれらの表面から解離する。

【0014】また、フェントン（Fenton）反応で生成されたヒドロキシルラジカルは、やはりその強い酸化力によって粉状体や粒状体に生息している妨害菌を予め滅菌する。

【0015】次に、かかる状態の粉状体や粒状体に所定の選抜菌を添加し、該選抜菌の生息環境に適した環境を維持する。

【0016】このようにすると、添加された選抜菌は、その活性が高くなって分解酵素を多量に生産し、該分解酵素によって易分解性物質が微生物分解され、かくして

最初の難分解性環境汚染物質は、易分解性物質を経て、最終的には二酸化炭素や水といった環境に無害な物質に効率よく分解される。

【0017】難分解性環境汚染物質とは、土中に自然に生息する菌あるいはスクリーニングされた選抜菌によって容易に分解することができない物質をすべて包含するものとし、少なくとも多環芳香族炭化水素又はそれと構造類似の化合物並びに P O P s (Persistent Organic Pollutants、残留性有機汚染物質)を含む。なお、多環芳香族炭化水素としては、4環を含むフルオランテン、ピレン、ベンゾアントラセン、クリセンや、5環を含むベンゾフルオランテン、ベンゾピレンといった微生物分解がきわめて困難なものが主な対象となるが、土中菌や選抜菌によって分解できたとしてもそれが容易とまで言えないものであったり、分解効率の面で難がある場合には、フェナントレン、アントラセンといった3環を含む多環芳香族炭化水素やそれ以下の多環芳香族炭化水素を排除するものではない。なお、多環芳香族炭化水素と構造類似の化合物としては、少なくともダイオキシン及び P C B が含まれる。

【0018】また、P O P s (Persistent Organic Pollutants、残留性有機汚染物質)としては、上述したダイオキシン類、フラン類、P C B などが重複して含まれるほか、アルドリン、ディルドリン、エンドリン、トキサフェン、DDT、クロルデン、ヘプタクロル、H C B、マイレックスなどの農薬が含まれる。

【0019】また、本発明に係る微生物による汚染物質の分解除去方法においては、まず、易分解性物質を含んだ汚染土に低原子価の遷移金属イオンを含む溶液及び過酸化水素水溶液を添加する。

【0020】このようにすると、低原子価の遷移金属イオンを含む溶液及び過酸化水素水溶液がフェントン (Fenton) 反応を起こしてヒドロキシルラジカルが生成し、該ヒドロキシルラジカルが、その強い酸化力で汚染土に生息している妨害菌を予め滅菌する。

【0021】次に、かかる状態の汚染土に所定の選抜菌を添加し、該選抜菌の生息環境に適した環境を維持する。

【0022】このようにすると、添加された選抜菌は、その活性が高くなって分解酵素を多量に生産し、該分解酵素によって易分解性物質が微生物分解され、最終的には二酸化炭素や水といった環境に無害な物質に効率よく分解される。

【0023】上述した各発明において、易分解性物質とは、選抜菌によって分解可能な物質をすべて包含するものとし、環境に与える影響という観点で、毒性を有するものも有さないものも両方含まれるものとする。

【0024】低原子価の遷移金属イオン及び過酸化水素水溶液の添加順序は任意であるが、まず、低原子価の遷移金属イオンを添加し、次いで、過酸化水素水溶液を添

加することが考えられる。

【0025】なお、添加なる用語は、本明細書では、粉状体や粒状体あるいは汚染土の空隙に浸入させ、あるいはそれらの微粒子表面あるいは粒子表面に溶液を付着ないしは被膜することを意味する概念として使用するものとし、添加の具体的手段としては噴霧、吹付け、浸漬等が考えられる。

【0026】低原子価の遷移金属イオンとしては、例えば  $F e^{2+}$  や銅イオンを用いることができる。

10 【0027】

【発明の実施の形態】以下、本発明に係る微生物による汚染物質の分解除去方法の実施の形態について、添付図面を参照して説明する。なお、従来技術と実質的に同一の部品等については同一の符号を付してその説明を省略する。

【0028】(第1実施形態)

【0029】本実施形態に係る微生物による汚染物質の分解除去方法においては、まず、難分解性環境汚染物質であるダイオキシンが混入した粒状体としての汚染土に低原子価の遷移金属イオン、例えば  $F e^{2+}$  を含む溶液を吹付けによって添加する。

20 【0030】ここで、ダイオキシンとは、いわゆるダイオキシン類と総称されているもの、具体的には、ポリ塩化ジベンゾパラジオキシン (PCDDs) 及びポリ塩化ジベンゾフラン (PCDFs) 並びにそれらの異性体や同族体と言う。

【0031】なお、汚染土が汚染土壌の表層に分布している場合には、掘削したものを混練ミキサーなどの容器にいったん収容し、かかる状態で上述の溶液を吹き付けるようにしてもよいし、掘削したものを野積みし、これに吹き付けるようにしてもよい。一方、汚染土が汚染土壌の深い領域に分布している場合には、該領域に達するように供給パイプを地上から挿通し、該供給パイプを介して上述した溶液を送り込むようにすればよい。

30 【0032】次に、低原子価の遷移金属イオンを含む溶液が添加された汚染土に過酸化水素水溶液をさらに吹付けや供給パイプを介した送り込みによって添加する。

【0033】このようにすると、低原子価の遷移金属イオンを含む溶液及び過酸化水素水溶液がフェントン (Fenton) 反応を起こしてヒドロキシルラジカルが生成し、該ヒドロキシルラジカルが、その強い酸化力で、汚染土に混入しているダイオキシンを易分解性物質に酸化分解するとともに、汚染土の粒子表面に付着しているダイオキシンをそれらの表面から解離する。

【0034】また、フェントン (Fenton) 反応で生成されたヒドロキシルラジカルは、やはりその強い酸化力によって汚染土に生息している妨害菌を予め滅菌する。

50 【0035】次に、かかる状態の汚染土に所定の選抜菌を添加し、該選抜菌の生息環境に適した環境を維持す

る。選抜菌は、難分解性環境汚染物質であるダイオキシンの分解によって生成した易分解性物質の分解性状に応じて適宜選択すればよい。

【0036】このように選抜菌を添加するとともにその活性が高くなるように環境を維持してやると、添加された選抜菌は、分解酵素を多量に生産し、該分解酵素によって易分解性物質を微生物分解する。

【0037】以上説明したように、本実施形態に係る微生物による汚染物質の分解除去方法によれば、低原子価の遷移金属イオンを含む溶液と過酸化水素水溶液との間でフェントン（Fenton）反応が起きてヒドロキシルラジカルが生成し、該ヒドロキシルラジカルで難分解性環境汚染物質であるダイオキシンを易分解性物質に酸化分解するとともに、汚染土に生息していた妨害菌を滅菌することができるので、その後で添加される選抜菌により、当初のダイオキシンは、易分解性物質を経て、最終的には二酸化炭素や水といった環境に無害な物質に効率よく分解される。

【0038】また、フェントン反応に必要な薬剤のうち、遷移金属イオンを含む溶液は安価かつ安全であるとともに、過酸化水素水溶液についても、6%以下の濃度であればやはり安価で取扱い上も安全性が高い。

【0039】そのため、安価かつ安全な状態で選抜菌を利用したバイオオーギュメンテーションの実効化を図ることができる。

【0040】本実施形態では特に言及しなかったが、ダイオキシン等の難分解性環境汚染物質が酸化物で被膜された状態の場合、該酸化物を予め酸で分解しておけばよい。例えば、粉状体である焼却灰の場合、微粒子表面が酸化被膜で覆われているため、これをいったん酸で処理して被膜を分解し、じかる後、上述した手順で焼却灰に含まれるダイオキシン等の難分解性環境汚染物質を分解処理するようにすればよい。

【0041】（第2実施形態）

【0042】次に、第2実施形態について説明する。

【0043】第2実施形態に係る微生物による汚染物質の分解除去方法においては、まず、易分解性物質を含んだ汚染土に低原子価の遷移金属イオン、例えば  $\text{Fe}^{2+}$  を含む溶液を吹付けによって添加する。

【0044】なお、汚染土が汚染土壌の表層に分布している場合には、掘削したものを混練ミキサーなどの容器にいったん収容し、かかる状態で上述の溶液を吹き付けるようにしてもよいし、掘削したものを野積みし、これに吹き付けるようにしてもよい。一方、汚染土が汚染土壌の深い領域に分布している場合には、該領域に達するように供給パイプを地上から挿通し、該供給パイプを介して上述した溶液を送り込むようにすればよい。

【0045】次に、低原子価の遷移金属イオンを含む溶液が添加された汚染土に過酸化水素水溶液をさらに吹付けや供給パイプを介した送り込みによって添加する。

【0046】このようにすると、低原子価の遷移金属イオンを含む溶液及び過酸化水素水溶液がフェントン（Fenton）反応を起こしてヒドロキシルラジカルが生成し、該ヒドロキシルラジカルが、その強い酸化力で汚染土に生息している妨害菌を予め滅菌する。

【0047】次に、かかる状態の汚染土に所定の選抜菌を添加し、該選抜菌の生息環境に適した環境を維持する。選抜菌は、易分解性物質の分解性状に応じて適宜選択すればよい。

【0048】このように選抜菌を添加するとともにその活性が高くなるように環境を維持してやると、添加された選抜菌は、分解酵素を多量に生産し、該分解酵素によって易分解性物質を微生物分解する。

【0049】以上説明したように、本実施形態に係る微生物による汚染物質の分解除去方法によれば、低原子価の遷移金属イオンを含む溶液と過酸化水素水溶液との間でフェントン（Fenton）反応が起きてヒドロキシルラジカルが生成し、該ヒドロキシルラジカルで汚染土に生息している妨害菌を予め滅菌することができるので、その後で添加される選抜菌により、当初の易分解性物質は、最終的には二酸化炭素や水といった環境に無害な物質に効率よく分解される。

【0050】また、フェントン反応に必要な薬剤のうち、遷移金属イオンを含む溶液は安価かつ安全であるとともに、過酸化水素水溶液についても、6%以下の濃度であればやはり安価で取扱い上も安全性が高い。

【0051】そのため、安価かつ安全な状態で選抜菌を利用したバイオオーギュメンテーションの実効化を図ることができる。

【0052】

【実施例】まず、100ml 耐熱ビン（デュランビン）に一定量のサンプル（土、モルタル粉末、モルタル破片）を採取し、これに100ppmの2,3-DCDD(2,3-dichlorodibenzo-p-dioxin)溶液を10μl 滴下して汚染土とした後、塩化鉄（ $\text{FeCl}_2$ ）溶液及び過酸化水素水溶液を添加して所定温度で反応させ、凍結乾燥後、酢酸エチルエステルで抽出してGCMSで2,3-DCDDを定量した。

【0053】図1は、横軸に経過時間（分）、縦軸に残存2,3-DCDD（ppm）をとって分解経過を示したグラフであり、過酸化水素水溶液の濃度を6%、30%としてある。同図でわかるように、いずれの濃度の場合にも、数分～15分程度で2,3-DCDDの濃度が500ppmから1/2～1/3に低下しているのがわかる。

【0054】図2は、横軸に温度（℃）、縦軸に残存2,3-DCDD（ppm）をとって分解経過を示したグラフであり、過酸化水素水溶液の濃度を同じく6%、30%としてある。同図でわかるように、いずれの濃度の場合にも、温度が高くなるほど分解が促進されるという温度依存性が観察され、特に、30%の過酸化水素水溶液の場

合には 40°C 以上の温度域で 2,3-DCDD をほぼ完全に分解できていることがわかる。

# 【0055】

【発明の効果】以上述べたように、本発明に係る微生物による汚染物質の分解除去方法によれば、低原子価の遷移金属イオンを含む溶液と過酸化水素水溶液との間でフェントン（Fenton）反応が起きてヒドロキシルラジカルが生成し、該ヒドロキシルラジカルで汚染土等に生息していた妨害菌を予め滅菌することができるので、その後で添加される選抜菌により、当初汚染土等に存在

\* していた難分解性環境汚染物質や易分解性物質は、最終的には二酸化炭素や水といった環境に無害な物質に効率よく分解される。

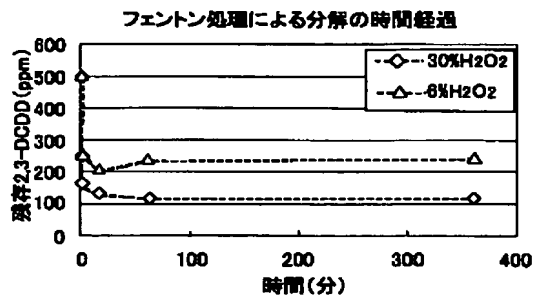
# 【0056】

## 【図面の簡単な説明】

【図 1】ダイオキシン類の分解を時間経過で示したグラフ。

【図 2】ダイオキシン類の分解における温度の影響を調べたグラフ。

【図 1】



【図 2】

